

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: Tetsuro YAMATE

Serial Number: Not Yet Assigned

Filed: April 9, 2004

For: CHEMILUMINESCENT COMPOSITION

Attorney Docket No.: 030486

Customer No.: 38834

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
P. O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

April 9, 2004

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 2003-108501, filed on April 14, 2003

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 50-2866.

Respectfully submitted,
WESTERMAN, HATTORI, DANIELS & ADRIAN, LLP



Sadao Kinashi
Reg. No. 48,075

1250 Connecticut Avenue, N.W., Suite 700
Washington, D.C. 20036
Tel: (202) 822-1100
Fax: (202) 822-1111
SK/ll

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 1 4 日
Date of Application:

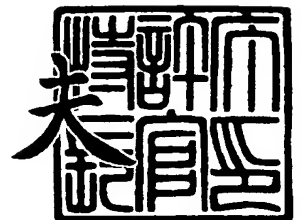
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 0 8 5 0 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 0 8 5 0 1]

出 願 人 株式会社ルミカ
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 P030414

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 11/07

【発明者】

 【住所又は居所】 福岡県古賀市糸ヶ浦 6 5 番地 株式会社ルミカ内

 【氏名】 山手 哲郎

【特許出願人】

 【識別番号】 000230630

 【氏名又は名称】 株式会社ルミカ

 【代表者】 原田 士郎

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 036722

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 化学発光組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 過酸化水素を含んだ組成物と修酸エステル、蛍光物質を含んだ組成物の混合により、化学発光を呈する系において、修酸エステル及び蛍光物質の溶媒として、アセチルクエン酸エステル又はアセチルクエン酸エステルを含む有機溶媒を使用したことを特徴とする化学発光組成物。

【請求項 2】 過酸化水素を含んだ組成物と修酸エステル、蛍光物質を含んだ組成物の混合により、化学発光を呈する系において、修酸エステル及び蛍光物質の溶媒として、アセチルクエン酸エステル及び安息香酸エステルを使用した化学発光組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、化学発光の有機溶媒として使用されている、フタル酸ジブチルに代る新規な溶媒を使った化学発光組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

化学発光組成物に関する発明は特許公告昭 53-47798 号をはじめ、多数なされている。これらの発明に使用されている有機溶媒の代表例がフタル酸ジブチルであり、実際市場に出回っている棒状化学発光体の溶媒も上記のものである。種々の溶媒の中でフタル酸ジブチルが選ばれた理由は、この溶媒は修酸エステルの溶解度が充分であり、また発光性能も良好であり且つ貯蔵安定性も良い為である。しかし、近年フタル酸ジブチルは環境ホルモンの疑いがある為、国によっては使用禁止又は禁止の方向へむかっている。

【0003】

本発明は、フタル酸ジブチルに代わる有機溶媒であって、人体に安全で、且つ貯蔵性に優れ、発光性能の良好な化学発光組成物を提供することを目的とする。

【0004】

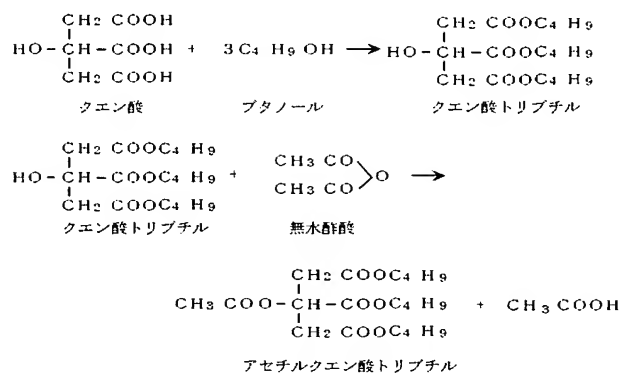
【課題を解決するための手段】

化学発光組成物中の 1 成分である、修酸エステルは例えば、ビス（2，4，5-トリクロロ-6-カルボブトキシフェニル）オキサレートやビス（2，4，5-カルボペントキシフェニル）オキサレート（以下 CPPO と略す）等が代表例である。化学発光組成物中の有機溶媒は、人体に対する安全性と共に、この CPPO が希望する濃度まで、溶解することが必要である。種々の実験の結果、アセチルクエン酸エステルが良好な溶媒として見い出された。アセチルクエン酸エステルの代表例であるアセチルクエン酸トリブチルの安全性を下記に示す。

アセチルクエン酸トリブチル（以下 ATBC と略す）の製法はクエン酸とブタノールのエステル化反応でクエン酸トリブチルを作り、次にクエン酸の OH 基を封じる為、無水酢酸でアセチル化する。

【0005】

表 1



【0006】

この物質は古くから食品関係溶可塑剤として定評があった。表 1 の反応式から明らかな様に、反応に使用する原料のクエン酸は食物からの分離であり（現在はトウモロコシから）、ブタノールはアルコール、酢酸は酢である。従って、安全性は高い。イギリス B. P. F SECOND REPORT では毒性係数 $T=100$ で安全係数はもっとも高い。米国・FDA でも安全性を広く認めている（FDA No. 175.105 175.300 175.320 178.3910 181.27）。因みに塩ビ食品衛生協議会の PL 承認 No. は B-4-（3）である。

【0007】

CPPOはアセチルクエン酸トリブチルに約0.083モル/L溶解し、アセチルクエン酸トリエチルは0.041モル/L溶解する。この溶媒を用いた発光性能は充分満足するものであった。

下記にフタル酸ジブチルとATBCを溶媒として使用した発光データを示す。

調合1. フタル酸ジブチル1Lに1-クロロビスフェニルエチニルアントラセン（以下1-c BPEAと略す）0.007モルとCPPO 0.083モルを加え加熱溶解する。

調合2. アセチルクエン酸トリブチルATBC1Lに上記と同様1-c BPEA 0.007モル、CPPO 0.083モルを加え加熱溶解する。

上記の調合1の溶液0.84ccに酸化液0.42ccを加え、混合し発光させる。

調合2の溶液0.84ccに酸化液0.42ccを加え、混合、発光させる。

【0008】

表2

発光時間と輝度

経過時間	2分	15分	60分	120分	180分	240分	300分	360分
フタル酸ジブチル溶液	37060	24160	13420	6754	3150	1648	797	451
ATBC溶液	35640	21960	12200	6140	3030	1600	810	480

測定時温度23℃

数値の単位 (カンデラ) mcd/m^2 (ミノルタ製輝度計使用)

【0009】

なお、この時の酸化液は下記の組成のものである。

調合3. アセチルクエン酸トリエチル400ccにt-ブタノール100ccを加え、これに85%の過酸化水素水を5%（重量割合）加え、さらにサリチル酸ナトリウム0.0008モル/L加え溶解したものである。

測定結果、数値としては、多少の差があるが、肉眼では差は感じられない。この酸化液中のアセチルクエン酸トリエチルをフタル酸ジメチルに替えても、ほぼ同様の輝度データが得られた。

【0010】

従来使用されているフタル酸ジブチル溶媒に溶解しているCPPO濃度はこれよ

り幾分高く 0.13~0.16 モル/L である。アセチルクエン酸トリブチルに CPPO を同じ濃度まで加熱溶解は可能であるが、製品化した後の長期貯蔵時の気温等により結晶が析出する場合がある。そこでトルエン、キシレン等の芳香族化合物、アセトン等のケトン類、安息香酸エステル等の有機溶媒を加える事により十分な溶解度が得られるようにしたのである。例えばアセチルクエン酸トリブチルに安息香酸エステル中の安息香酸ベンジルを加えると、CPPO が十分に溶解することを見出した。例えば ATBC 80% 安息香酸ベンジル 20% (容量割合で) の場合は、CPPO が約 0.188 モル/L 溶解する。また ATBC 70% 安息香酸ベンジル 30% の場合は CPPO が約 0.226 モル/L 溶解する。上記の安息香酸ベンジルのかわりに安息香酸ブチルを使用しても溶解度はほぼ同じ傾向を示す。

【0011】

次に過酸化水素を含んだ組成物中の溶媒は、溶媒 1 L 中に濃度 80~90% の過酸化水素水が 1~8% (重量割合) 溶解できるものであればよい。一例を上げるとアセチルクエン酸エステル、クエン酸エステル、安息香酸エチル、フタル酸ジメチル、安息香酸メチル、t-ブタノール、酢酸エチル、ジエチルエーテル等の一種又は二種以上を組み合わせ用いる。なおこの溶媒中にサリチル酸ナトリウム等の触媒を添加する。

【0012】

次に ATBC に安息香酸ベンジルの添加量を増やしていった時の発光特性を下記に示す。

溶媒 ATBC のみのものを組成 A とする。

ATBC に安息香酸ベンジルを 10% (容量割合) 加えたものを組成 B

ATBC に安息香酸ベンジルを 20% (容量割合) 加えたものを組成 C

ATBC に安息香酸ベンジルを 30% (容量割合) 加えたものを組成 D

ATBC に安息香酸ベンジルを 40% (容量割合) 加えたものを組成 E

ATBC に安息香酸ベンジルを 50% (容量割合) 加えたものを組成 F

ATBC に安息香酸ベンジルを 60% (容量割合) 加えたものを組成 G

ATBC に安息香酸ベンジルを 70% (容量割合) 加えたものを組成 H

A T B C に安息香酸ベンジルを 80% (容量割合) 加えたものを組成 I

A T B C に安息香酸ベンジルを 90% (容量割合) 加えたものを組成 J

安息香酸ベンジルのみのものを組成 K とする。

【0013】

表 3

単位カンデラ (mcd/m ²) 測定温度 23℃								
	2分	15分	60分	120分	180分	240分	300分	360分
組成 A	35220	20600	11300	6630	4580	3560	2620	2390
組成 B	35570	20000	11250	7150	4830	3890	2760	2470
組成 C	32320	18780	10680	6520	4940	3840	2860	2100
組成 D	32800	17260	10380	6780	4920	3950	3050	2480
組成 E	31220	17710	10240	6780	4780	4000	3000	2620
組成 F	29630	16130	9690	5460	4420	3600	2780	2400
組成 G	27560	15470	8100	5540	3900	3380	2700	2280
組成 H	27450	14980	9150	5420	4060	2970	2430	1990
組成 I	26660	13520	8820	5180	3700	2770	2250	1810
組成 J	25540	14050	8380	4950	3290	2360	1900	1490
組成 K	24950	13720	8010	4560	2950	2000	1580	1180

【0014】

なお、上記データは各溶媒に、C P P O 0.164 モル/L、1-c B P E A

0.0074 モル/L 加えたものであり、この溶液 0.84 cc に酸化液 0.42 cc を加える。酸化液は調合 3 と同じものを使用した。この酸化液の溶媒にフタル酸ジメチルを使用しても、ほぼ同様の数値が得られた。

【0015】

次に A T B C に安息香酸ブチルの添加量を増やしていった時の発光特性を下記に示す。

溶媒 A T B C のみのものを組成 L とする。

A T B C に安息香酸ブチルを 10% (容量割合) 加えたものを組成 M

A T B C に安息香酸ブチルを 20% (容量割合) 加えたものを組成 N

A T B C に安息香酸ブチルを 30% (容量割合) 加えたものを組成 O

A T B C に安息香酸ブチルを 40% (容量割合) 加えたものを組成 P

A T B C に安息香酸ブチルを 50% (容量割合) 加えたものを組成 Q

A T B C に安息香酸ブチルを 60% (容量割合) 加えたものを組成 R

A T B C に安息香酸ブチルを 70% (容量割合) 加えたものを組成 S

A T B C に安息香酸ブチルを 80% (容量割合) 加えたものを組成 T

A T B C に安息香酸ブチルを 90% (容量割合) 加えたものを組成 U

安息香酸ブチルのみのものを組成 V とする。

【0016】

表 4

	単位 (m c d / m ²) 測定温度 23℃							
	2分	15分	60分	120分	180分	240分	300分	360分
組成 L	34070	18790	9890	7730	4140	3700	2940	2400
組成 M	34870	20240	10400	7140	4100	3790	2920	2380
組成 N	33620	20090	10730	7030	4690	3890	3090	2530
組成 O	32640	19570	9560	6890	4330	3730	2870	2050
組成 P	30730	19140	10830	7760	4720	4000	3120	2450
組成 Q	29710	18250	10270	7350	4530	3550	2930	2330
組成 R	28640	17990	10470	6480	4620	3870	3040	2460
組成 S	28070	17460	9920	6070	4120	3640	2650	2310
組成 T	26570	17340	9750	6360	4290	3830	2710	2330
組成 U	25130	16730	9480	5880	4070	3560	2660	2130
組成 V	25820	14640	9170	5850	4160	3620	2750	2300

【0017】

なお、上記データは各溶媒に、C P P O 0.164 モル/L、1-c B P E A 0.0074 モル/L 加えたものであり、この溶液 0.84 c c に酸化液 0.42 c c を加える。酸化液は調合 3 と同じものを使用した。この酸化液の溶媒にフタル酸ジメチルを使用しても、ほぼ同様の数値が得られた。

上記したように、安息香酸ベンジル、安息香酸ブチルの添加量の増加と共に、発光輝度が少しづつ低下する傾向にある。

本発明は、安全性の高い溶媒を発明することが主目的であるから、A T B C のみ又は 10~30% 他の例えば安息香酸ベンジル等を添加するのが望ましい。さらに C P P O 濃度 0.13 モルの溶液を調合する時は安息香酸ベンジルを 10~20% (容量) 加え、C P P O 濃度 0.16 モルの溶液を調合する時は、安息香酸ベンジルを 20~30% 加えるのが効果的である。

【0018】

A T B C に安息香酸ベンジル 30% 加えた組成 D の長期保存テストの結果を下記

に示す。

イ. 組成 D 調合後、その 0. 8 4 c c に上記した調合 3 の酸化液を 0. 4 2 c c 加え測定。

ロ. 組成 D を 6 0 ℃ で 2 週間ガラス容器に密閉保存したものを測定。

ハ. 組成 D を 6 0 ℃ で 4 週間ガラス容器に密閉保存したものを測定。

【 0 0 1 9 】

表 5

単位 (m c d / m ²)								
	2分	15分	60分	120分	180分	240分	300分	360分
イ	32800	17260	10380	6780	5200	4000	3050	2480
ロ	30910	17150	10250	6710	4920	3950	3030	2430
ハ	30420	16270	9470	5940	4390	3470	2760	2170

【 0 0 2 0 】

6 0 ℃ で 2 週間保存すると 2 分後の発光強度は約 6 % 落ち、4 週間では約 7 % 低下するにとどまっている。6 0 ℃ で 4 週間の保存条件は常温で 2 年間の保存に相当するといわれているので、実用上保存性に問題はない。

【 0 0 2 1 】

【発明の効果】

本発明によれば、上記のごとく安全で、且つ貯蔵性に優れ、発光性能の良好な化学発光組成物を提供できる。

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 化学発光の有機溶媒に使用されているフタル酸ジブチルは、近年環境ホルモンの疑いがある為、国によっては使用禁止又は禁止の方向へむかっている。本発明は、それに代わる安全で、且つ貯蔵性に優れ、発光性能の良好な化学発光組成物の提供。

【解決手段】 過酸化水素を含んだ組成物と修酸エステル、蛍光物質を含んだ組成物の混合により、化学発光を呈する系において、修酸エステル及び蛍光物質の溶媒として、アセチルクエン酸エステル又はアセチルクエン酸エステルを含む有機溶媒を使用した化学発光組成物。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 0 8 5 0 1
受付番号	5 0 3 0 0 6 0 6 7 4 5
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 4 月 1 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 4月14日
-------	-------------

次頁無

【書類名】 手続補正書
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003-108501
【補正をする者】
【識別番号】 000230630
【氏名又は名称】 株式会社ルミカ
【代表者】 原田 士郎
【手続補正 1】
【補正対象書類名】 明細書
【補正対象項目名】 発明の詳細な説明
【補正方法】 変更
【補正の内容】 1
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 036722
【納付金額】 6,000円
【プルーフの要否】 要

【発明の詳細な説明】**【0004】****【課題を解決するための手段】**

化学発光組成物中の 1 成分である、修酸エステルは例えば、ビス（2，4，5-トリクロロ-6-カルボブトキシフェニル）オキザレートやビス（2，4，5-トリクロロ-カルボペントキシフェニル）オキザレート（以下 C P P O と略す）等が代表例である。化学発光組成物中の有機溶媒は、人体に対する安全性と共にこの C P P O が希望する濃度まで、溶解することが必要である。種々の実験の結果、アセチルクエン酸エステルが良好な溶媒として見い出された。アセチルクエン酸エステルの代表例であるアセチルクエン酸トリブチルの安全性を下記に示す。アセチルクエン酸トリブチル（以下 A T B C と略す）の製法はクエン酸とブタノールのエステル化反応でクエン酸トリブチルを作り、次にクエン酸の O H 基を封じる為、無水酢酸でアセチル化する。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-108501
受付番号	50300662528
書類名	手続補正書
担当官	西村 明夫 2206
作成日	平成15年 4月28日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 4月22日
【補正をする者】	申請人
【識別番号】	000230630
【住所又は居所】	福岡県古賀市糸ヶ浦 6 5 番地
【氏名又は名称】	株式会社ルミカ

次頁無

特願 2003-108501

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000230630]

1. 変更年月日

1997年10月16日

[変更理由]

住所変更

住 所

福岡県古賀市糸ヶ浦65番地

氏 名

日本化学発光株式会社

2. 変更年月日

2001年 2月14日

[変更理由]

名称変更

住 所

福岡県古賀市糸ヶ浦65番地

氏 名

株式会社ルミカ